

## ***Removal of Diethyl phthalate from Aqueous Solution Using Persulfate-based (UV / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / Fe<sup>2+</sup>) Advanced Oxidation Process***

Mojtaba Yegane badi<sup>1</sup>,  
Ali Esrafil<sup>2</sup>,  
Roshanak Rezaei Kalantary<sup>3</sup>,  
Ali Azari<sup>4</sup>,  
Ehsan Ahmadi<sup>4</sup>,  
Mitra Gholami<sup>5</sup>

<sup>1</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor Department of Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>4</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>5</sup> Professor, Department of Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received August 16 1, 2015 Accepted September 15, 2015)

### ***Abstract***

**Background and purpose:** Phthalate esters (PEs) are a large family of industrial chemicals widely used as plasticizers. Phthalates can cause endocrine disruption and cancers. Nowadays, phthalate esters are commonly used in cosmetics, adhesives and toy industries and simply get into the surface water and groundwater. The aim of this study was to evaluate the performance of UV / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / Fe<sup>2+</sup> in DEP removal from aqueous solution.

**Materials and methods:** In this study the effect of pH, concentration of persulfate, Fe<sup>2+</sup> concentration and contact time on removal of diethyl phthalate were studied in laboratory scale using a cylindrical-shaped reactor containing a UV-C lamp (16 watts) by batch method. The residual concentrations of Diethyl phthalate (DEP) were determined by HPL. The effects of independent parameters on DEP removal were evaluated by Multi simplex and the response surface method (box Behnken method).

**Results:** In this study the optimum condition was obtained at pH = 11, persulfate concentration of 0.4 Mmol/L, 0.07 Mmol/L Fe<sup>2+</sup> and 90 minutes contact time. The results showed that the DEP removal by UV / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / Fe<sup>2+</sup> process followed a first-order reaction kinetic.

**Conclusion:** The results indicated high efficiency of UV / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / Fe<sup>2+</sup> process (95% removal under optimal condition) in removal of DEP from aqueous solutions. This efficiency demonstrates that this method is acceptable in DEP removal on industrial scale.

**Keywords:** Diethyl phthalate, advanced oxidation process, persulfate radical, Fe (II)

## حذف دی اتیل فتالات از محلول های آبی با فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات (UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup>)

مجتبی یگانه بادی<sup>۱</sup>علی اسرافیلی<sup>۲</sup>روشنک رضایی کلانتری<sup>۳</sup>علی آذری<sup>۴</sup>احسان احمدی<sup>۴</sup>میترا غلامی<sup>۵</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** استرهای فتالات (Phthalate esters: PEs) خانواده ای بزرگ از مواد شیمیایی صنعتی هستند که به طور گسترده به عنوان روان کننده در صنعت پلاستیک استفاده می شوند. فتالات ها می توانند موجب اختلال در غدد درون ریز و بروز سرطان گردند. استرهای فتالات به مقدار زیاد در صنایعی نظیر تولیدات لوازم آرایشی و بهداشتی، چسب سازی، تولید اسباب بازی مصرف شده و به آسانی وارد آب های سطحی و زیرزمینی می گردند. هدف از این تحقیق ارزیابی کارایی فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> در حذف دی اتیل فتالات از محلول های آبی بوده است.

**مواد و روش ها:** در مطالعه حاضر اثر متغیرهای pH، غلظت پرسولفات، غلظت Fe<sup>2+</sup> و زمان تماس روی حذف دی اتیل فتالات در مقیاس آزمایشگاهی توسط یک دستگاه راکتور استوانه ای شکل حاوی یک عدد لامپ UV-C با قدرت ۱۶ وات و به روش ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت باقیمانده (Diethyl phthalate (DEP توسط دستگاه HPLC تعیین شد. تاثیر پارامترهای مستقل بر درصد حذف DEP با روش مولتی سیمپلکس و سطح پاسخ (روش باکس بانکن) مورد ارزیابی قرار گرفت.

**یافته ها:** در این مطالعه pH برابر با ۱۱، غلظت پرسولفات برابر ۰/۴ میلی مول بر لیتر، غلظت آهن ۰/۰۷ میلی مول بر لیتر و زمان ۹۰ دقیقه، به عنوان شرایط بهینه به دست آمد. نتایج نشان داد که حذف DEP به وسیله فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> از سینتیک درجه اول تبعیت می نماید.

**استنتاج:** فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> برای حذف DEP از محیط های آبی، بازده بالایی (۹۵ درصد حذف در شرایط بهینه) دارد. راندمان به دست آمده نشان دهنده این است که این روش در حذف DEP در مقیاس صنعتی قابل قبول می باشد.

**واژه های کلیدی:** دی اتیل فتالات، اکسیداسیون پیشرفته، رادیکال پرسولفات، آهن (II)

### مقدمه

استرهای فتالات (PES: Phthalate esters) بخش عمده ای از مواد شیمیایی صنعتی را شامل می شوند که به طور گسترده به عنوان روان کننده و نرم کننده مواد در صنایع مختلف استفاده می شود. تولید رزین های

E-mail: gholamimitra32@gmail.com

مؤلف مسئول: میترا غلامی- تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۴. دانشجوی دکترا مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

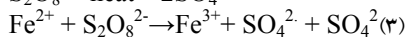
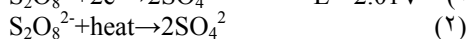
۵. استاد، گروه مهندسی بهداشت، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۵/۲۵ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۵/۲۷ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۶/۲۴

پلی وینیل کلرید (پی وی سی)، چسب ها و رنگ های مختلف از سایر کاربردهای این مواد شیمیایی است (۱). در سال های اخیر خطر ترکیبات فتالات به دلیل تاثیر بر غدد درون ریز (۲)، مشکلات تولید مثلی، سرطان زایی (۳)، سقط مکرر جنین و... (۴) بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. از طرفی رونق فعالیت های صنعتی، کم توجهی به تصفیه مناسب فاضلاب و دفع غیر اصولی پساب صنایع، بر معطلات ناشی از نشت و ورود استرهای فتالات به محیط زیست دامن زده است (۵). براساس مطالعات انجام شده غلظت استرهای فتالات در فاضلاب خروجی از صناعی هم چون آرایشی و بهداشتی، چسب سازی و اسباب بازی ۱۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است (۶، ۷). دی اتیل فتالات (Diethyl phthalate DEP) جزء شناخته شده ای از خانواده فتالات ها است که ساختاری است با زنجیره کوتاه و انحلال پذیری بالا در آب (۸). حضور دی اتیل فتالات حتی در غلظت های بسیار ناچیز سبب ایجاد مشکلات عدیده ای هم چون سرطان و مشکلات تولید مثلی در انسان ها و اکوسیستم می گردد. با توجه به آن چه پیش تر ذکر شد و خطر ناشی از حضور این آلاینده برای انسان ها، حیوانات و محیط زیست، یافتن راه حلی مناسب و قابل اطمینان برای حذف این آلاینده و رساندن آن به استاندارد های تخلیه امری اجتناب ناپذیر است. علی رغم کارایی نسبی روش های بیولوژیکی در کاهش غلظت استرهای اسید فتالیک کیفیت پساب های خروجی از آن ها چندان مطلوب نیست، به عنوان مثال در مطالعه احمدی و همکاران (۲۰۱۵) پس از زمان ماند ۹ ساعت، غلظت  $300 \text{ mg/L}$  از دی اتیل فتالات و اکسیژن محلول  $2/35 \text{ mg/L}$ ، همچنان غلظت  $27/56 \text{ mg/L}$  از دی اتیل فتالات در خروجی باقی ماند (۱). به طور مشابه در مطالعه پیرصاحب (۲۰۰۹) نیز در زمان ماند ۶ ساعت و غلظت اولیه  $500 \text{ mg/L}$  از فتالیک اسید و دی متیل فتالات در یک راکتور رشد چسبیده با بستر ثابت به ترتیب غلظت این ترکیبات  $133 \text{ mg/L}$  و  $93$  در پساب باقی ماند (۷). به

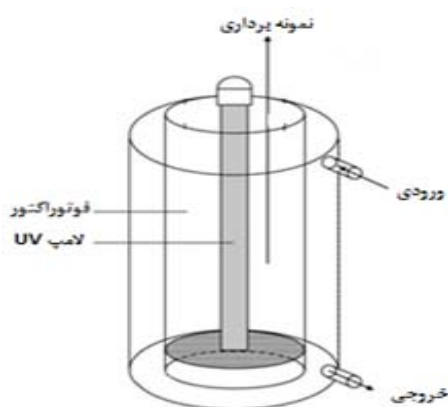
دلیل عدم کارایی فرایندهای متداول بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب های حاوی DEP (۹) به دلیل سمیت بالای این مواد برای میکروارگانیسم ها، توجه محققان بیش از پیش به سمت فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) مانند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، فتون/UV،  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$  و  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  معطوف شده است (۱۱، ۱۰).

در چند دهه اخیر، پرسولفات سدیم ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) به عنوان یک اکسیدان بسیار کارا و قدرتمند در اکسیداسیون شیمیایی آلاینده ها مورد توجه قرار گرفته است (۱۲). Huang و همکاران (۲۰۰۵) مزیت های زیادی را برای استفاده از پرسولفات در تصفیه آب بیان کرده اند. از بارزترین مزایای پرسولفات سدیم می توان به حالیت بالای این ماده در آب، تمایل واکنش بالا با آلاینده ها و تولید کم ترین محصولات جانبی خطرناک اشاره کرد (۱۲). اگرچه خود پرسولفات سدیم می تواند بسیاری از آلاینده های زیست محیطی را تجزیه نماید، رادیکال سولفات ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) که معمولاً از آن مشتق می گردد، می تواند گستره وسیعی از آلاینده ها را در سرعتی سریع تر (حدود ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ بار بیش تر) از یون پرسولفات مورد تجزیه قرار دهد. عوامل مختلفی نظیر حرارت، پرتو UV، پراکسید هیدروژن و فلزات واسطه جهت فعال سازی یون های پرسولفات و تولید رادیکال های سولفات، مورد استفاده قرار می گیرند (۱۳-۱۵). بسیاری از مطالعات اذعان دارند که کارایی پرسولفات سدیم در دمای اتاق و تحت تابش نور خورشید چشمگیر نمی باشد، بنابراین این ماده اکسید کننده عمدتاً با نور UV و یا در دماهای بالا برای حذف و تجزیه آلاینده های به کار می رود (۱۸). آهن دو ظرفیتی یکی از ترکیباتی است که به عنوان کاتالیزور قادر خواهد بود پرسولفات را به  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  تبدیل کند و حضور آن می تواند به طور قابل توجهی باعث افزایش بازده تجزیه آلاینده گردد. واکنش کلی بین  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  در معادلات زیر ارائه شده است (۱۴).



## ۲-۲- روش کار

مطالعه حاضر، پژوهشی تجربی-کاربردی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفته است. برای انجام این پژوهش، یک دستگاه راکتور استوانه‌ای شکل حاوی یک عدد لامپ UV-C با قدرت ۱۶ وات، از جنس استیل با حجم کلی یک لیتر طراحی و مورد استفاده قرار گرفت (تصویر شماره ۱).



تصویر شماره ۱: طرح ساده راکتور مورد استفاده در مطالعه

محلول استاندارد (استوک) با افزودن مقدار از پیش تعیین شده در اتیل فتالات در آب مقطر یون زدایی شده تهیه شد. غلظت DEP در تمامی مراحل آزمایش در محدوده ۵۰ mg/L تنظیم گردید. در طول زمان واکنش جهت همگن نگهداشتن محلول از یک همزن مکانیکی مدل ۲۰۲۰ Heidolph Promax استفاده شد. با استفاده از مواد و تجهیزات مربوطه و با تغییر pH، زمان و نیز تغییر غلظت  $Fe^{2+}$  و پر سولفات، نمونه‌های لازم برداشت، و مورد آنالیز قرار گرفت. شکل شماره ۲ نشان‌دهنده پیک خروجی ناشی از DEP توسط دستگاه HPLC می‌باشد. پس از تعیین شرایط بهینه، تغییرات غلظت ورودی DEP مورد آنالیز قرار گرفت.

سنتیک حذف دی اتیل فتالات توسط فرایند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در محدوده زمانی صفر تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های درجه صفر، درجه یک و درجه دو جهت بررسی سنتیک واکنش استفاده

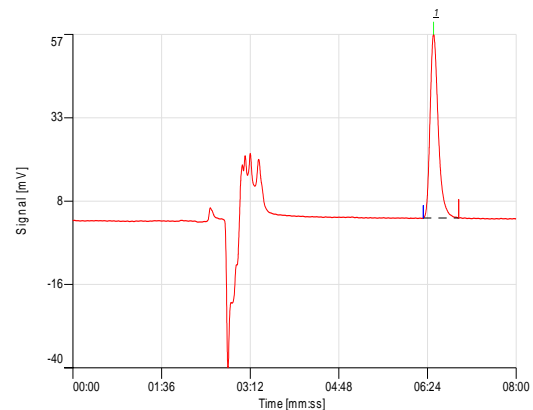
با توجه به آن چه ذکر شد، به نظر می‌رسد حضور اشعه UV در مجاورت با یون پرسولفات و آهن دو ظرفیتی کارایی مناسبی در حذف دی اتیل فتالات داشته باشد. این در حالی است که محققانی نظیر Xu و Shih نیز استفاده از اشعه UV را به همراه پراکسید هیدروژن و سایر عوامل تشدیدکننده فرایند اکسیداسیون (آهن، پرسولفات و...) را به عنوان روشی کارآمد در حذف آلاینده‌هایی نظیر دی متیل فتالات، دی اتیل فتالات و ۲ و ۳ و ۲ و ۳-تترافلوئورو-۱-پروپانول گزارش و پیشنهاد کرده‌اند. در دهه‌های اخیر رویکردها و مدل‌های مختلفی برای تعیین تعداد آزمایشات پیشنهاد شده است. در این میان روش سطح پاسخ (RSM) به دلیل کاهش قابل ملاحظه در تعداد نمونه‌ها، تقلیل هزینه‌ها و ارایه مدلی آماری برای توصیف هر چه دقیق تر فرایند بسیار مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این مطالعه، بررسی امکان سنجی تصفیه فاضلاب حاوی DEP توسط فرایند ترکیبی  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  با استفاده از روش سطح پاسخ، تعیین تاثیر پارامترهای مختلف بهره برداری نظیر pH، غلظت پر سولفات، زمان، غلظت  $Fe^{2+}$  در حذف DEP و بررسی سینتیک واکنش بود.

## مواد و روش ها

## ۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل سدیم پرسولفات ( $Na_2S_2O_8$ )، DEP، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید،  $FeCl_2$  می‌باشد. کلیه مواد از شرکت مرک آلمان تهیه شد. به منظور تعیین غلظت‌های باقی‌مانده DEP از دستگاه HPLC مدل Cecil CE49000، ساخت کشور انگلستان با ستون C18 و برای تعیین pH محلول‌ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA استفاده شد. برای تعیین ترکیبات واسطه و نهایی حاصل از فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در شرایط بهینه، از دستگاه کروماتوگراف گازی مدل Agilent Technologies 7890A ساخت کشور آمریکا با دکتور جرمی مدل 5975C استفاده شد.

گردید. به منظور تعیین تطبیق بهترین مدل با داده‌های حاصل، از ضریب رگرسیون همبستگی ( $R^2$ ) استفاده شد. به این معنی که بالاترین ضریب رگرسیون نشان‌دهنده بهترین مدل می‌باشد. لازم به ذکر است تمامی مراحل آزمایش در شرایط بهینه شامل pH برابر ۱۱، غلظت پرسولفات  $0.4$  میلی مول بر لیتر و غلظت  $Fe^{2+}$  برابر  $0.07$  میلی مول بر لیتر و غلظت آلاینده  $50$  میلی گرم بر لیتر انجام شد. برای ترسیم مدل سینتیکی درجه صفر، درجه یک و درجه دو به ترتیب پارامترهای  $C$ ،  $\ln C$ ،  $1/C$  در مقابل زمان ترسیم گردید. شیب خط در این نمودارها نشان دهنده سرعت واکنش می‌باشد.



تصویر شماره ۲: پیک خروجی ناشی از DEP توسط دستگاه HPLC

۲-۳- بهینه‌سازی پارامترهای مستقل در فرایند حذف DEP به منظور بررسی اثر متغیرهای pH، غلظت پرسولفات، غلظت  $Fe^{2+}$  و زمان، ابتدا از روش Multi simplex جهت به‌دست آوردن نقاط بهینه اولیه استفاده شده است. داده‌های در این مرحله توسط نرم افزار Multi Simplex 2.1 به‌دست آمدند. جدول شماره ۱ محدوده متغیرهای مستقل در روش Multi simplex را نمایش می‌دهد.

در ادامه به منظور بررسی دقیق‌تر تاثیر مستقیم و متقابل پارامترهای مستقل بر حذف دی‌اتیل فتالات، آزمایشات بر اساس روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Benken طراحی و انجام گرفت. در جدول شماره ۲ متغیرهای

مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آن‌ها آورده شده است. براساس روش Box-Benken تعداد کل آزمایشات برابر با ۲۹ آزمایش شد. داده‌های به‌دست آمده در این تحقیق توسط نرم‌افزار Design Expert 7.0.0 مدل‌سازی شده و نمودارهای سه بعدی (منحنی‌های سطح پاسخ) جهت بررسی رابطه میان پاسخ‌ها و متغیرهای مستقل رسم گردید (۱۶).

جدول شماره ۱: محدوده و سطوح مقادیر تجربی متغیرها در روش Multi simplex

متغیر	دامنه مورد بررسی
pH	-۱ - +۱
غلظت $Fe^{2+}$ (Mmol/l)	۰/۰۱ - ۰/۲۲
غلظت پرسولفات (Mmol/L)	۰/۱۱ - ۰/۸۳۵
زمان تماس (min)	۵ - ۷۵

جدول شماره ۲: متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آن‌ها

متغیر	نماد	-۱	۰	+۱
زمان تماس (min)	A	۵۰	۷۰	۹۰
غلظت پرسولفات (Mmol/L)	B	۰/۱	۰/۴	۰/۷
غلظت $Fe^{2+}$ (Mmol/l)	C	۰/۰۳	۰/۰۷	۰/۱۱
pH	D	۷	۹	۱۱

## یافته‌ها

### ۳-۱- تجزیه و تحلیل آماری

جدول شماره ۳ نشان‌دهنده آنالیزها و نتایج مربوط به حذف دی‌اتیل فتالات با استفاده از روش Multi simplex می‌باشد. بر اساس نتایج حاصل می‌توان دریافت کم‌ترین راندمان در حذف این آلاینده توسط فرایند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  برابر با ۴۰ درصد و بالاترین راندمان ۹۲ درصد می‌باشد.

در ادامه با به کارگیری روش آماری سطح پاسخ به کمک مدل Box-Benken تاثیر متغیرها بر حذف آلاینده مذکور بررسی شد که رابطه تجربی متغیرهای آزمایش بر راندمان حذف (درصد) به صورت کدگذاری شده در معادله ۴ قابل مشاهده است:

راندمان و پارامتر مورد مطالعه است. در مطالعه حاضر هر چهار پارامتر اصلی (A, B, C و D) دارای نشان مثبت بوده، که بیانگر تاثیر مثبت این پارامترها در فرایند حذف دی اتیل فتالات می باشد.

پارامترهای آماری ذکر شده در جدول شماره ۴ مانند LACK OF FIT و نیز مقدار بالای ضریب رگرسیون آنالیز آماری ( $R^2 = 0.9930$ ) مویید این مطلب است که حذف DEP توسط فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  توسط مدل مورد مطالعه به خوبی توصیف می شود. هم چنین لازم به ذکر است تاثیر تمامی پارامترهای مورد مطالعه با در نظر گرفتن سطح معنی داری کم تر از (0/05) بر روی راندمان حذف دی اتیل فتالات معنی دار شده است.

### ۳-۲- تایید مدل سطح پاسخ

ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده توسط مدل در تصویر شماره ۲ آورده شده است که نشان دهنده قابل قبول بودن مدل می باشد. تحلیل نمودار باقی مانده ها برای مناسبت مدل بر اساس سه فرض می باشد:

$$DEP \text{ Removal}/\% = +84/00 + 4/92A + 5/67B + 0/42C + 6/00 D - 0/75AB + 0/000AC + 1/50A D - 0/25 B C + 1/00 B D - 0/50 C D - 0/37 A^2 - 9/50B^2 - 5/13 C^2 - 1/00 D^2 \quad (4)$$

جدول شماره ۳: بررسی نقاط بهینه با استفاده از روش Multi simplex

شماره	فاکتور				راندمان
	Time	Per	Fe <sup>2+</sup>	PH	
۱	۵	۰/۲۳	۰/۲۲	۷	۴۰
۲	۱۵	۰/۱۱	۰/۲۲	۹	۴۲
۳	۳۰	۱/۱۲	۰/۱۱	۳	۴۵
۴	۶۰	۰/۱۱	۰/۱۱	۱۱	۵۳
۵	۵۰	۰/۵۵	۰/۱۱	۸	۶۵
۶	۶۲/۵	۰/۸۳۵	۰/۰۱	۶/۵	۶۸
۷	۷۱/۲۵	۰/۱۷۸	۰/۱۰۵	۱۱	۷۲
۸	۶۲	۰/۷۳۱	۰/۰۵۷	۷	۸۳
۹	۷۳	۰/۶۰۱	۰/۰۳۱	۸	۷۹
۱۰	۷۲	۰/۳۴۱	۰/۰۹۱	۱۰	۸۲
۱۱	۶۸	۰/۷۴۲	۰/۰۳۷	۷/۳	۷۸
۱۲	۷۵	۰/۴۷۵	۰/۰۴۷	۸	۷۳
۱۳	۷۶	۰/۳۳	۰/۰۶	۹	۸۶
۱۴	۷۵	۰/۴	۰/۰۷	۹	۹۲

همان گونه که در معادله فوق مشخص است تعدادی از فاکتور ها دارای علامت مثبت و تعدادی دارای علامت منفی می باشند. علامت منفی در معادله حاصل به معنی افزایش راندمان با کاهش آن پارامتر بوده و علامت مثبت در معادله بیانگر رابطه مستقیم بین

جدول شماره ۴: آنالیز واریانس برای مدل درجه دو حذف DEP مورد مطالعه

منبع	مجموع مربعات درون گروهی	درجه آزادی	نمره میانگین	VALUE F	P-VALUE PROB > F	معنی دار بودن
مدل	۱۸۲۰/۰۸	۱۴	۱۳۰/۰۱	۶۶۱/۸۵	<0/0001	معنی دار بودن
A - زمان	۲۹۰/۰۸	۱	۲۹۰/۰۸	۱۴۷۹/۷۹	<0/0001	معنی دار بودن
B - پرسولفات	۳۸۵/۳۳	۱	۳۸۵/۳۳	۱۹۹۱/۷۰	<0/0001	معنی دار بودن
C - آهن (II)	۲/۰۸	۱	۲/۰۸	۱۰/۶۱	0/00۵۷	معنی دار بودن
D - PH	۴۳۲/۰۰	۱	۴۳۲/۰۰	۲۱۹۹/۲۷	<0/0001	معنی دار بودن
AB	۲/۲۵	۱	۲/۲۵	۱۱/۴۵	0/00۰۴	معنی دار بودن
AC	0/000	۱	0/000	0/000	1/0000	معنی دار بودن
AD	۹/۰۰	۱	۹/۰۰	۴۵/۸۲	<0/0001	معنی دار بودن
BC	0/۲۵	۱	0/۲۵	۱/۲۷	0/۲۷۸۲	معنی دار بودن
BD	۴/۰۰	۱	۴/۰۰	۲۰/۳۶	0/000۵	معنی دار بودن
CD	۱/۰۰	۱	۱/۰۰	۵/۰۹	0/۰۴۰۶	معنی دار بودن
A^2	0/۹۱	۱	0/۹۱	۴/۶۴	0/۰۴۹۱	معنی دار بودن
B^2	۵۸۵/۴۱	۱	۵۸۵/۴۱	۲۹۸۰/۲۵	<0/0001	معنی دار بودن
C^2	۱۷۰/۳۷	۱	۱۷۰/۳۷	۸۶۷/۳۵	<0/0001	معنی دار بودن
D^2	۶/۴۹	۱	۶/۴۹	۳۳/۰۲	<0/0001	معنی دار بودن
باقیمانده	۲/۷۵	۱۴	0/۲۰			
کمبود (نیود) تناسب	0/۷۵	۱۰	0/۰۷۵	0/۱۵	0/۹۹۳۰	معنی دار نبودن
خطای خالص	۲/۰۰	۴	0/۵۰			
COR TOTAL	۱۸۲۲/۸۳	۲۸				

چنانچه این سه فرض درست باشند، مدل انتخاب شده معتبر می باشد در غیر این صورت باید مدل دیگری برای بررسی داده ها انتخاب شود. بررسی درستی این فرض ها توسط نمودارهای زیر انجام می گیرد (۱۷، ۱۸).

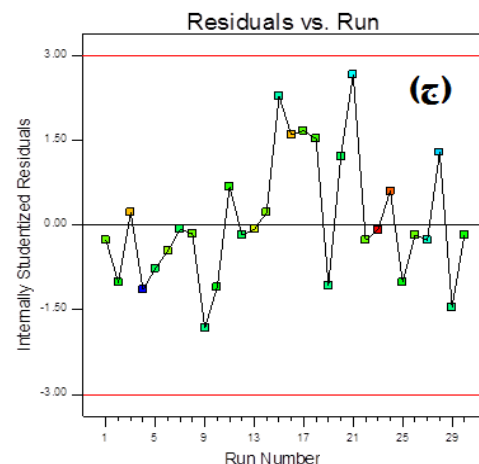
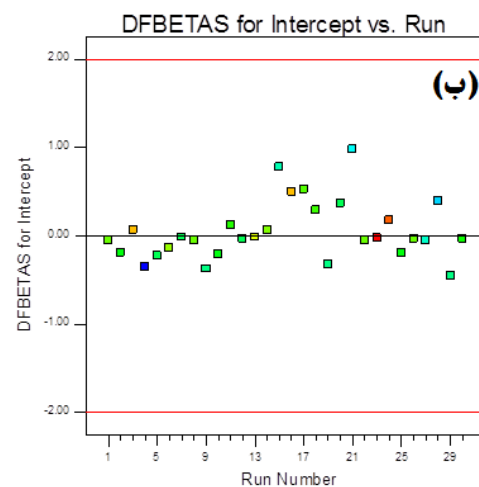
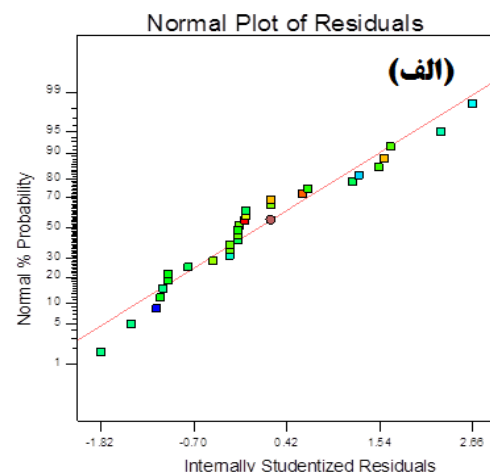
۱- نمودار (الف): نمودار p-p است که برای بررسی نرمال بودن باقیمانده ها می باشد. خط وسط نیم سازه ربع اول، مقادیر مورد انتظار توزیع نرمال و نقاط، نقاط باقیمانده ها که اگر این نقاط به خط نزدیک باشند، بیان کننده نرمال بودن باقی مانده ها است. در این نمودار انحرافی در نرمال بودن باقی مانده ها دیده نمی شود.

۲- نمودار (ب): این نمودار پراکنش باقی مانده ها نسبت به مقادیر برازش داده شده است برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقی مانده ها است، در صورتی که در این نمودار روند خاصی دیده نشود، فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می شود. در نمودار روند خاصی که بیان کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد، دیده نمی شود پس فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می شود.

۳- این نمودار که پراکنش باقی مانده ها نسبت به ترتیب زمان جمع آوری داده ها، می باشد برای بررسی استقلال بین باقیمانده ها است. در صورت مشاهده نشدن هرگونه روندی مانند سینوسی بودن در این نمودار فرض مورد نظر نیز پذیرفته می شود. در نمودار روند خاصی که بتوان با آن فرض استقلال باقیمانده ها را رد کرد، دیده نمی شود. بنابراین با توجه به تحلیل نمودارهای فوق و مورد قبول واقع شدن فرض های مورد نظر مدل انتخاب شده برای تحلیل داده ها مناسب است.

### ۳-۳- تأثیر pH

پارامتر pH، به دلیل تأثیر بر میزان و نوع رادیکال های تولیدی، یک متغیر مهم در اکسیداسیون مواد آلی می باشد. بدین منظور تأثیر pH های ۷، ۹، ۱۱ بر کارایی فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ ، در غلظت DEP برابر  $50 \text{ mg/L}$  در زمان های مختلف نمونه برداری بررسی و غلظت DEP باقیمانده سنجش گردید. از محلول های  $0/1N \text{ NaOH}$



تصویر شماره ۲: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده مدل

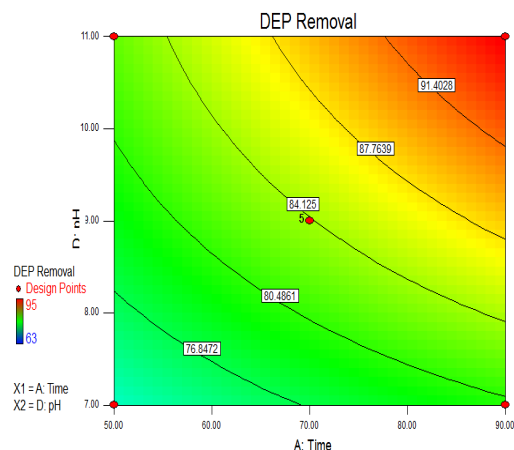
باقیمانده ها دارای توزیع نرمال با میانگین صفر باشد.

۱. باقیمانده ها و واریانس ثابت \* داشته باشند.

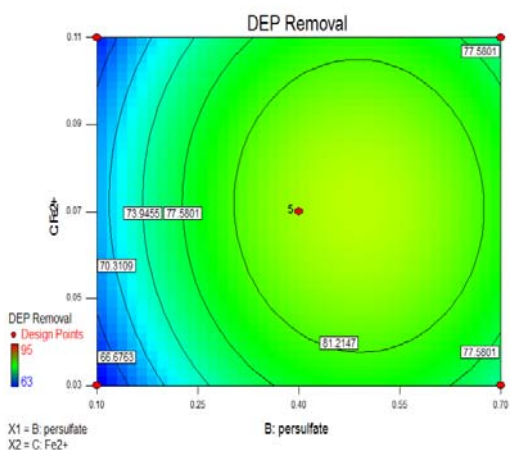
۲. باقیمانده ها مستقل باشند.

جدول شماره ۵: تاثیر متغیرها در تجزیه DEP در شرایط بهینه

UV	پرسولفات	$Fe^{2+}$	راندمان حذف DEP				
			۵ دقیقه	۱۵ دقیقه	۳۰ دقیقه	۶۰ دقیقه	۹۰ دقیقه
+	-	-	۸/۸	۱۸	۳۰	۳۷	۴۵
-	+	-	۳/۸	۱۱	۱۳	۱۷	۲۲
-	-	+	۰/۳	۰/۹	۲	۴	۹
+	+	-	۳۳	۵۱	۶۷	۷۴	۷۹
+	-	+	۲	۱۵	۲۷	۴۵	۴۳
+	+	+	۴۷	۶۲	۷۷	۹۰	۹۵



تصویر شماره ۳: تاثیر pH و تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف DEP (غلظت DEP، ۵۰ mg/L، تحت تابش پرتو UV با قدرت ۱۶ وات)

تصویر شماره ۴: تاثیر پرسولفات و تاثیر  $Fe^{2+}$  بر کارایی حذف DEP (غلظت DEP، ۵۰ mg/L، تحت تابش پرتو UV با قدرت ۱۶ وات)

### ۳-۸- تاثیر غلظت اولیه DEP بر کارایی فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه DEP بر کارایی فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در pH برابر ۱۱، پرسولفات

$0/1N H_2SO_4$  به منظور تنظیم pH در محدوده دل خواه استفاده شد. یافته‌های حاصل در تصویر شماره ۳ نمایش داده شده است. با توجه به تصویر شماره ۳، فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در حذف دی اتیل فتالات در pH برابر با ۱۱ از بیش ترین راندمان برخوردار بود.

### ۳-۴- تاثیر غلظت پرسولفات

برای مشخص کردن غلظت بهینه پرسولفات در حذف DEP با فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در غلظت DEP برابر ۵۰ mg/L، غلظت‌های ۰/۱، ۰/۴، ۰/۷ میلی مول بر لیتر پرسولفات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بخش از مطالعه در تصویر شماره ۴ نمایش داده شده است. همان گونه که مشخص است راندمان حذف DEP در فرایند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در غلظت پرسولفات ۰/۴ Mmol/L به بالاترین حد خود (۸۴ درصد) رسیده است.

### ۳-۵- تاثیر غلظت $Fe^{2+}$

غلظت بهینه  $Fe^{2+}$  در حذف DEP با فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در غلظت DEP برابر ۵۰ mg/L، تعیین گردید (تصویر شماره ۴). بهترین راندمان حذف DEP در غلظت  $Fe^{2+}$  ۰/۰۷ Mmol/L مشاهده شد.

### ۳-۶- تاثیر زمان

تاثیر زمان تماس در فرایند حذف DEP توسط فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در بازه زمانی ۵۰ تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در تصویر شماره ۳ مشاهده می شود، راندمان حذف دی اتیل فتالات در ۹۰ دقیقه به بالاترین حد خود رسیده است.

### ۳-۷- تاثیر مجزای متغیرها

تاثیر هر یک از متغیرها به تنهایی در فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج مربوط به آن را در جدول شماره ۵ ملاحظه می شود.

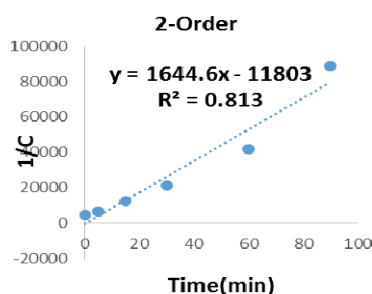
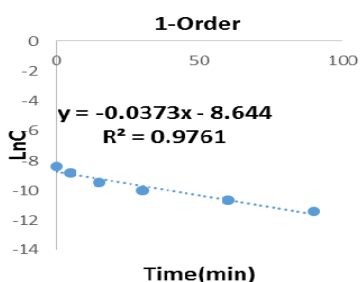
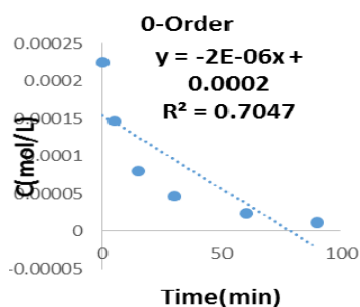


جدول شماره ۶: خلاصه نتایج بررسی سینتیک تجزیه DEP در شرایط

بهینه	سینتیک	غلظت (mg/L)	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
درجه صفر	۵۰	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۷۰۴۷	
درجه یک	۵۰	۰/۰۳۷۳	۰/۹۷۶۱	
درجه دو	۵۰	۱۶۴۴/۶	۰/۸۱۳	

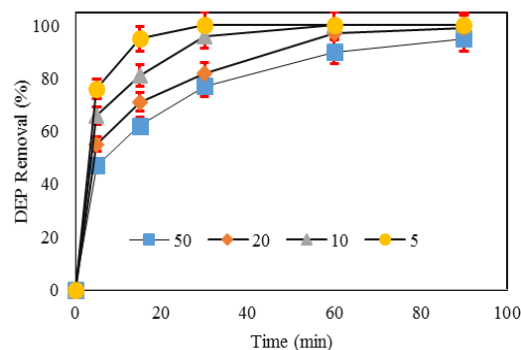
۳-۱۰- سنجش ترکیبات واسطه‌ای توسط کروماتوگراف گازی با اسپکترومتر جرمی (GC/MS)

ترکیبات واسطه‌ای حاصل از تجزیه DEP تحت شرایط بهینه مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان داد پس از تخریب دی اتیل فتالات موادی مانند مونو اتیل فتالات، مونو اتیل مونو متیل فتالات، دی متیل فتالات، مونو متیل فتالات، فتالیک اسید، کاتکول و بنزوئیک اسید در محیط به وجود می‌آیند.



تصویر شماره ۵: سرعت واکنش تجزیه غلظت DEP با استفاده از فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> در شرایط بهینه (pH ۱۱، غلظت پرسولفات ۰/۴ Mmol/L، غلظت Fe<sup>2+</sup> برابر ۰/۰۷ Mmol/L)

۰/۴ میلی مول بر لیتر و آهن ۰/۰۷ میلی مول بر لیتر، روند اکسیداسیون DEP با غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصل در تصویر شماره ۵ ارائه گردید. به وضوح می‌توان دریافت که با افزایش غلظت DEP میزان راندمان حذف کاهش می‌یابد.



تصویر شماره ۵: اثر غلظت اولیه DEP بر کارایی فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> (pH ۱۱، غلظت پرسولفات ۰/۴ Mmol/L، غلظت Fe<sup>2+</sup> برابر ۰/۰۷ Mmol/L)

۳-۹- سینتیک فرآیند UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup>

در این مطالعه، از معادلات سینتیک درجه صفر، درجه اول و درجه دوم برای آنالیز داده‌های در شرایط بهینه آزمایش استفاده گردید (معادلات ۵ تا ۷) (۱۹، ۱۴).

$$A = -kt + A_0 \quad (5)$$

$$\ln(A) = -kt + \ln(A_0) \quad (6)$$

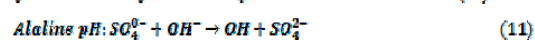
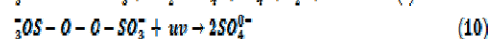
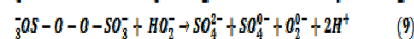
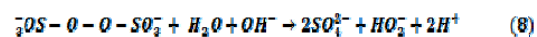
$$\frac{1}{(A)} = \frac{1}{(A_0)} + kt \quad (7)$$

در این معادله A غلظت در هر زمان، K ثابت سرعت واکنش (min<sup>-1</sup>) و A<sub>0</sub> غلظت در زمان صفر و t زمان بر حسب دقیقه هستند. در تصویر شماره ۵ سینتیک واکنش حذف دی اتیل فتالات در شرایط بهینه بهره برداری نشان داده شده است. در جدول شماره ۶ نیز خلاصه نتایج بررسی سینتیک تجزیه DEP در شرایط بهینه آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود واکنش با ضریب رگرسیون ۰/۹۷۶۱ از سینتیک درجه ۱ پیروی می‌کند.

## بحث

## ۴-۱- تاثیر pH محلول

با توجه به نمودار شماره ۳ می توان دریافت که حذف دی اتیل فتالات در pH قلیایی بهتر و سریع تر انجام گرفته است. نوع و تعداد رادیکال های تولیدی در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، مهم ترین عامل تاثیر تغییرات pH محیط بر تجزیه ترکیبات آلی در فرآیندهای اکسیداسیون می باشد (۲۰). در Ph قلیایی غلظت OH افزایش می یابد، که طبق معادلات زیر این امر سبب تشکیل  $SO_4^{\cdot-}$  و  $OH(O)$  می گردد (۲۱). روند تولید رادیکال های هیدروکسید و سولفات در معالات ۶ تا ۹ قابل مشاهده است.



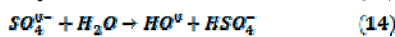
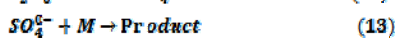
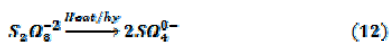
عسگری و همکاران، پژوهشی را با عنوان بررسی تاثیر توام امواج مایکروویو و پرسولفات در حذف پنتاکلروفل از فاضلاب سنتتیک انجام دادند. نتایج این تحقیق نشان دهنده راندمان حذف بیش تر در pH قلیایی می باشد (۱۹). بررسی های مشابهی که توسط AI و همکاران (۲۰۰۵) و Lin و همکاران (۲۰۱۱) انجام شده، گزارش نمودند که بیش ترین راندمان برای فرآیند مایکروویو با اکسیدان های مختلف در pH های قلیایی رخ داده است (۲۲، ۲۳).

Chi-Wei Wang و همکاران در مطالعه ای که با عنوان تخریب اکسایشی محلول تترا متیل آمینوم هیدروکسید با استفاده از فرایند UV/پرسولفات انجام دادند، نشان دادند که بدلیل غالب بودن رادیکال پرسولفات در محیط اسیدی است که راندمان حذف در pH اسیدی بیش تر می باشد که با یافته های تحقیق حاضر هم خوانی ندارد (۲۴).

## ۴-۲- تاثیر غلظت پرسولفات

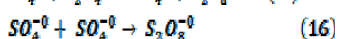
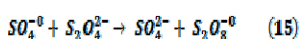
با افزایش ماده اکسیدکننده سرعت واکنش و میزان حذف DEP افزایش می یابد. رادیکال سولفات طبق

روابط ۱۲ تا ۱۴ توسط آنیون پرسولفات ( $S_2O_8^{2-}$ ) تولید می گردد (۲۰).



به دلیل افزایش تولید رادیکال های آزاد در غلظت های بالاتر اکسیدان، سرعت واکنش و میزان حذف افزایش می یابد (۲۵). در اولین مرحله از تجزیه مواد آلی، بر اثر امواج UV رادیکال پرسولفات  $SO_4^{\cdot-}$  تولید می شود که توانایی بالایی را در تجزیه ترکیبات آلی به دی اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی دارد.

افزایش غلظت عامل اکسیدکننده تا مقدار معینی سرعت واکنش را افزایش می دهد. به طوری که با افزایش غلظت پرسولفات به بیش از ۰/۴ میلی مول بر لیتر، روندی معکوس در حذف DEP مشاهده گردید. با افزایش دوز پرسولفات،  $SO_4^{\cdot-}$  بیش از حد تولید می شود که به عنوان رادیکال اسکاونجر عمل نموده، که طبق معادلات زیر عاملی برای تبدیل رادیکال سولفات به پرسولفات و از طرف دیگر رادیکال پرسولفات با پرسولفات واکنش داده و آنیون سولفات تولید می کند که این موارد باعث از بین رفتن رادیکال پرسولفات شده و کارایی حذف را کاهش می دهد (۲۷).

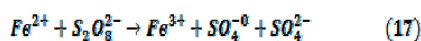


نتایج به دست آمده در این مرحله با نتایج مطالعات عسگری و همکاران که از فرآیند توام مایکروویو و پرسولفات در حذف پنتاکلروفل استفاده نموده اند و Yaoguang و همکاران که از فرآیند توام مایکروویو و پرسولفات در حذف Tetrabromobisphenol A استفاده نموده اند، مطابقت دارد (۱۹، ۲۱).

۴-۳- تاثیر غلظت  $Fe^{2+}$ 

طبق معادله زیر آهن دو ظرفیتی یکی از ترکیباتی است که به عنوان کاتالیزور قادر خواهد بود پرسولفات را به  $SO_4^{\cdot-}$  تبدیل کند و حضور آن می تواند به طور قابل توجهی

باعث افزایش بازده تجزیه آلاینده گردد (۱۴). همان‌طور که در تصویر شماره ۴ مشاهده می‌گردد، با افزایش  $Fe^{2+}$  تا مقدار خاصی سرعت حذف را افزایش می‌یابد و بعد از آن با افزایش میزان  $Fe^{2+}$  میزان حذف تغییری نمی‌کند.



مطالعه‌ای که توسط Dedong Sun و همکاران در مورد حذف DMP توسط  $UV/Na_2S_2O_8/Ag^+$  انجام شد، نیز نشان داد که نقره به طور چشم‌گیری بدلیل تولید یون‌های انتقال واکنش بالاشتات سرعت واکنش، راندمان حذف DMP را افزایش می‌دهد (۱۱). مطالعه دیگری که توسط Long Zhao و همکاران بر روی حذف ۱,۴-dioxane توسط  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  انجام شد نیز با نتایج بدست آمده از این مطالعه مطابقت دارد. این محققان گزارش نمودند که با افزایش  $Fe^{2+}$  تا یک مقدار خاص سرعت حذف افزایش می‌یابد و بعد از آن با افزایش میزان  $Fe^{2+}$ ، میزان حذف ثابت باقی مانده، و تغییری نمی‌کند (۱۴).

#### ۴-۴- تاثیر زمان

در تصویر شماره ۲ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد. در این مطالعه بیش‌ترین راندمان حذف در زمان ۹۰ دقیقه رخ داد. در مطالعه‌ای که توسط Dedong Sun بر روی حذف DMP توسط  $UV/Na_2S_2O_8/Ag^+$  انجام گرفت، نشان داده شد که با افزایش زمان، راندمان افزایش می‌یابد (۱۱).

#### ۴-۵- تاثیر غلظت اولیه DEP بر کارایی فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

بررسی تغییرات غلظت اولیه DEP نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش می‌یابد. به‌طوری‌که در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر DEP در زمان ۳۰ دقیقه، راندمان حذف به ۱۰۰ می‌رسد. این در حالی است که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، در زمان ۹۰ دقیقه راندمان حذف ۹۵ درصدی برای دی اتیل فتالات به

دست می‌آید (تصویر شماره ۴). افزایش غلظت آلاینده، سبب تشکیل محصولات واسطه می‌شود که اشعه UV را جذب می‌کنند. اشعه UV توسط پرسولفات مهار شده، و متعاقباً  $SO_4^{\cdot-}$  تشکیل می‌گردد (۲۷). مطالعه‌ای که توسط Yaoguang Guo در مورد حذف Tetrabromobisphenol A با فرآیند توام مایکروویو و پرسولفات استفاده نموده‌اند، نیز موید این موضوع می‌باشد (۲۱).

#### ۴-۶- سینتیک فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$

به منظور بررسی سینتیک حذف دی اتیل فتالات، بر اساس ثابت‌های سرعت واکنش‌های به‌دست آمده در فرایند، نتایج تفسیر گردید. نتایج این مرحله از آزمایش نشان داد که سرعت کاهش غلظت دی اتیل فتالات تابع زمان واکنش بوده و از واکنش درجه ۱ پیروی می‌کند. ضریب ثابت سرعت واکنش بر پایه غلظت DEP برابر  $0.373$  بر دقیقه تعیین شد. این مقدار از ثابت سرعت واکنش بالاتر از مطالعه انجام شده توسط Seungmin و همکاران ( $K=10^{-2}$ – $10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) می‌باشد (۲۸). اختلاف بین مطالعه حاضر و مطالعه Seungmin به علت شرایط واکنش مانند pH، استفاده از آهن به‌عنوان کاتالیزور و پرسولفات به عنوان اکسیدان می‌باشد. Lobna Mansouri و همکاران طی بررسی خود در مطالعه حذف دی اتیل فتالات توسط فرایند ترکیبی  $TiO_2/UV$  گزارش نمودند که فرایند مذکور از سینتیک درجه اول پیروی می‌کند، که این موضوع با مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد (۲۹).

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در این مطالعه، کارایی حذف DEP توسط فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  در شرایط آزمایشی گوناگون (اثرات تنظیم pH و غلظت پرسولفات، زمان و غلظت  $Fe^{2+}$ ) مورد بررسی قرار گرفت. کارایی حذف DEP توسط فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  با افزایش pH و افزایش زمان رابطه مستقیم داشت. در حالی که با افزایش غلظت آلاینده کارایی حذف آلاینده کاهش می‌یابد. بیش‌ترین راندمان حذف DEP در pH برابر ۱۱، غلظت پرسولفات  $0.4$  میلی‌مول بر لیتر،

عنوان " بررسی کارآیی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات ( $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ ) برای حذف دی اتیل فتالات (DEP) و دی متیل فتالات (DMP) از محلول‌های آبی " با کد طرح ۲۵۶۶۶ در سال ۹۳ می‌باشد، که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران اجرا گردید.

غلظت آهن ۰/۰۷ میلی مول بر لیتر و زمان ۹۰ دقیقه حاصل شد. باتوجه به نتایج به دست آمده فرآیند  $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$  می‌تواند روش مناسبی برای حذف DEP می‌باشد.

## سپاسگزاری

این پژوهش بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد با

## References

- Ahmadi E, Gholami M, Farzadkia M, Nabizadeh R, Azari A. Study of moving bed biofilm reactor in diethyl phthalate and diallyl phthalate removal from synthetic wastewater. *Bioresour Technol* 2015; 183: 129-135.
- Psillakis E, Mantzavinos D, Kalogerakis N. Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction. *Chemosphere* 2004; 54(7): 849-857.
- Cases V, Alonso V, Argandoña V, Rodriguez M, Prats D. Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. *Desalination* 2011; 272(1-3): 240-245.
- Liao CS, Chen LC, Chen BS, Lin SH. Bioremediation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate ester by *Deinococcus radiodurans* and *Pseudomonas stutzeri*. *Chemosphere* 2010; 78(3): 342-346.
- Ahel M, Mikac N, Cosovic B, Prohic E, Soukup V. The impact of contamination from a municipal solid waste landfill (Zagreb, Croatia) on underlying soil. *Water Science and Technology* 1998; 37(8): 203-210.
- Özer ET, Osman B, Kara A, Beşirli N, Gücer Ş, Sözeri H. Removal of diethyl phthalate from aqueous phase using magnetic poly (EGDMA-VP) beads. *J Hazard Mater* 2012; 229-230: 20-28.
- Pirsaheb M, Mesdaghinia AR, Shahtaheri SJ, Zinatizadeh AA. Kinetic evaluation and process performance of a fixed film bioreactor removing phthalic acid and dimethyl phthalate. *J Hazard Mater* 2009; 167(1-3): 500-506.
- Yuan SY, Liu C, Liao CS, Chang BV. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere* 2002; 49(10): 1295-1299.
- Xu B, Gao NY, Sun XF, Xia SJ, Rui M, Simonnot MO, et al. Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J Hazard Mater* 2007; 139(1): 132-139.
- Asl FB, Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Arian SS, Zeynalzadeh D, et al. Removal of Metronidazole from Aqueous Solution Using Ozonation Process. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(121): 131-140 (Persian).
- Sun DD, Yan XX, Xue WP. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by persulfate catalyzed by Ag<sup>+</sup> combined with microwave irradiation. *Advanced Materials Research* 2013; 610-613: 1209-1212.
- Huang KC, Zhao Z, Hoag GE, Dahmani A, Block PA. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere* 2005; 61(4): 551-560.

13. Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, Mosbæk H, Siegrist RL, Bjerg PL. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2010; 40(1): 55-91.
14. Zhao L, Hou H, Fujii A, Hosomi M, Li F. Degradation of 1, 4-dioxane in water with heat-and Fe<sup>2+</sup>-activated persulfate oxidation. *Environ Sci and Pollut Res* 2014; 21(12): 7457-7465.
15. Samarghandi MR, Leili M, Harati R, Tarlani Azar M, Maleki S. Efficiency of Electro/persulfate Process by Iron Electrode in Removing Furfural from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(119): 95-108 (Persian).
16. Yegane badi M, Azari A, Esrafil A, Ahmadi E, Gholami M. Performance Evaluation of Magnetized Multiwall Carbon Nanotubes by Iron Oxide Nanoparticles in Removing Fluoride from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(124): 128-142 (Persian).
17. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of Sunlight and Ultraviolet Radiation in the Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles for Removal of Furfural from Water. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(107): 126-138 (Persian).
18. zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 129-138 (Persian).
19. Asgari G, Chavoshani A, Seid-Mohammadi A, Rahmani AR. Removal of Pentachlorophenol Using Microwave Assisted Persulfate from Synthetic Wastewater. 2013; 25(3): 29-137 (Persian).
20. Yang S, Wang P, Yang X, Wei G, Zhang W, Shan L. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater microwave-activated persulfate oxidation. *J Environment Sci* 2009; 21(9): 1175-1180.
21. Guo Y, Zhou J, Lou X, Liu R, Xiao D, Fang C, et al. Enhanced degradation of Tetrabromobisphenol A in water by a UV/base/persulfate system: Kinetics and intermediates. *Chemical Engineering Journal* 2014; 254(15): 538-544.
22. Lin YT, Liang C, Chen JH. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere* 2011; 82(8): 1168-1172.
23. Ai Z, Yang P, Lu X. Degradation of 4-chlorophenol by an assisted microwave photocatalysis method. *J Hazard Mater* 2005; 124(1-3): 147-152.
24. Wang C-W, Liang C. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. *Chemical Engineering Journal* 2014; 254(15): 472-478.
25. Watts R, Teel A. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO 2006; 10(1): 2-9.
26. Chu W, Wang YR, Leung HF. Synergy of sulfate and hydroxyl radicals in UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of iodinated X-ray contrast medium iopromide. *Chem Eng J* 2011; 178: 154-160.
27. Saxena V, Sadoqi M, Shao J. Degradation kinetics of indocyanine green in aqueous solution. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2003; 92(10): 2090-2097.
28. Na S, Ahn Y-G, Cui M, Khim J. Significant diethyl phthalate (DEP) degradation by combined advanced oxidation process in

aqueous solution. Journal of Environmental Management 2012; 101: 104-110.  
29. Mansouri L, Bousselmi L. Degradation of

diethyl phthalate (DEP) in aqueous solution using TiO<sub>2</sub>/UV process. Desalination and Water Treatment 2012; 40(1-3): 63-68.